

Propiedades ópticas no lineales de nanocompuestos metal dieléctrico

Optical properties of metal dielectric nanocomposites

J. Solís, R. del Coso, H. Fernández, J. Gonzalo, C. N. Afonso

Instituto de Óptica. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. C/ Serrano 121, 28006 Madrid.
Email: j.solis@io.cfmac.csic.es

RESUMEN

Los nanocompuestos formados por nanocristales metálicos embebidos en matrices aislantes son materiales artificiales cuyas propiedades difieren notablemente de las que caracterizan a los correspondientes materiales masivos. Dependiendo de sus características morfológicas, estos materiales pueden presentar elevadísimas susceptibilidades ópticas no lineales de tercer orden, lo que los hace muy atractivos para el desarrollo, entre otras, de aplicaciones en conmutación óptica. Durante el seminario se revisarán brevemente los mecanismos físicos responsables de la respuesta no-lineal de estos materiales así como algunas de las técnicas experimentales que permiten determinar la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden. En la segunda parte del seminario se presentarán diferentes ejemplos ilustrativos de la dependencia de este parámetro respecto a las condiciones de preparación del material en un sistema real, nanocompuestos de $\text{Cu:Al}_2\text{O}_3$ en lámina delgada producidos por depósito con láser pulsado. Como conclusión general, se mostrará que en sistemas reales la comprensión de la relación entre la morfología nano- y mesoscópica del material y su susceptibilidad no lineal efectiva es una necesidad esencial para el diseño de materiales no lineales de altas prestaciones.

Palabras clave: Nanopartículas Metálicas, Nanocompuestos Metal-Dieléctrico, Índice de Refracción No-lineal, Susceptibilidad Óptica No-lineal de Tercer Orden, Conmutación Óptica, Depósito por Láser Pulsado.

ABSTRACT

Metal-dielectric nanocomposites are a artificial materials formed by metal nanoclusters embedded in a dielectric matrix which show effective optical properties radically different from those of their bulk constituents. Particularly, depending on their morphological characteristics, they can show third-order susceptibilities with extremely large values which makes them very attractive for optical switching, among other applications. During the talk we will briefly review the fundamental mechanisms responsible for the third order non-linear response of these artificially structured materials as well as the experimental techniques allowing to measure their third order susceptibility. In the second part of the talk we will provide illustrative examples of the dependence of the non-linear susceptibility and its temporal and spectral evolution as a function of different parameters that can be controlled during the synthesis process. The results will be taken from a real system: $\text{Cu:Al}_2\text{O}_3$ thin film nanocomposites synthesized by pulsed laser deposition. As a general conclusion it will be shown that in real systems, the comprehension of the relation between the meso- and nano-scopic morphology of the composites and their effective non-linear susceptibility is a key issue for the design of high performance materials.

Key words: Metal Nanoclusters, Metal-Dielectric Nanocomposites, Non-linear Refractive Index, Non-linear Third-Order Optical Susceptibility, Optical Switching, Pulsed Laser Deposition.

REFERENCIAS Y ENLACES

- [1] D. Cotter, R. J. Manning, K. J. Blow, A. D. Ellis, A. E. Kelly, D. Nasset, I. D. Phillips, A. J. Poustie, D. C. Rogers, "Nonlinear Optics for High-Speed Digital Information Processing", *Science* **286**, 1523-1528 (1999).
- [2] R. del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Solis, J. Gonzalo, C. N. Afonso, "Third order nonlinear optical susceptibility of Cu:Al₂O₃ nanocomposites: from spherical nanoparticles to the percolation threshold", *J. Appl. Phys.* **95**, 2755-2762 (2004).
- [3] J. Olivares, J. Requejo-Isidro, R. del Coso, R. de Nalda, J. Solis, C.N. Afonso, A. L. Stepanov, D. Hole, P. D. Townsend, A. Naudon, "Large enhancement of the third-order optical susceptibility in Cu-silica composites produced by low-energy high-current ion implantation", *J. Appl. Phys.* **90**, 1064-1066 (2001).
- [4] C. N. Afonso, J. Gonzalo, R. Serna, J. C. G. de Sande, C. Ricolleau, C. Grigis, M. Gandais, D.E. Hole, P. D. Townsend, "Vacuum versus gas environment for the synthesis of nanocomposite films by pulsed-laser deposition", *Appl. Phys. A - Mater.*, **69**, S201-S207 (1999).
- [5] R. Serna, C. N. Afonso, C. Ricolleau, Y. Wang, Y. Zheng, M. Gandais y I. Vickridge, "Artificially nanostructured Cu:Al₂O₃ films produced by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. A - Mater.*, **71**, 583-586 (2000).
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. Wei, D.J. Hagan, E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760-769 (1990).
- [7] R. L. Sutherland, *Handbook of Nonlinear Optics*, Ed. Marcel Dekker Inc., New York, Cáp. 7, 385-444 (1996).

1. Introducción

Los compuestos formados por nano-cristales metálicos en matrices aislantes han sido objeto de especial interés en los últimos años debido a sus especiales propiedades ópticas no-lineales de tercer orden. Estas últimas se han considerado especialmente prometedoras para el desarrollo de diferentes aplicaciones o dispositivos en el ámbito de la tecnología de las comunicaciones, entre los que se incluyen sistemas de conmutación óptica, de regeneración de señal y de multiplexado de alta velocidad [1]. En particular, se han publicado valores extremadamente elevados de la susceptibilidad óptica no-lineal de tercer orden y un tiempo de respuesta ultrarrápido en el caso de los nano-compuestos de Cu [2,3]. Estudios teóricos recientes apuntan además a la posibilidad de mejorar notablemente la respuesta no-lineal de los nanocompuestos metal-dieléctrico a través de efectos de interacción múltiple entre partículas y de resonancias locales gigantes en campo cercano. A pesar de ello no existen, en general, estudios relativos a la evolución de la respuesta no lineal de nano-compuestos metal-dieléctrico en un intervalo amplio de concentraciones y tamaños de los nanocristales metálicos en el seno de la matriz dieléctrica.

En este contexto la presentación se desglosa en tres bloques dedicados a los siguientes puntos:

- Un breve resumen sobre las propiedades ópticas no-lineales de los medios materiales, así como de las

magnitudes físicas asociadas, tales como la susceptibilidad no lineal ($\chi^{(3)}$) y el índice de refracción no-lineal (n_2). En este bloque se describen también distintas aplicaciones de aquellos materiales que presentan valores elevados de $\chi^{(3)}$ o n_2 , tales como el desarrollo de sistemas para conmutación de señales totalmente ópticos, y se analizan los valores típicos deseables para los parámetros del material en estas aplicaciones. El bloque concluye con una breve revisión de las técnicas experimentales comúnmente empleadas para la determinación de la susceptibilidad de tercer orden, tales como la técnica de barrido en Z (z-scan) y el mezclado de cuatro ondas.

- Una descripción del origen microscópico de las no-linealidades de tercer orden en nanocompuestos formados por nanocristales metálicos embebidos en matrices aislantes. En el bloque se introducen conceptos importantes para comprender el efecto de mejora asociado a insertar los nanocristales en un medio dieléctrico, como los efectos de aumento de campo local, la aparición de la resonancia del plasmon de superficie, o la descripción de la respuesta lineal y no-lineal del material en el marco de teorías de medio efectivo (lineales y no-lineales). Junto a ello se describen los mecanismos intrínsecos responsables de la respuesta no-lineal de los nanocristales en términos de las diferentes contribuciones asociadas a transiciones intra- e inter-banda banda y transiciones asociadas a "electrones calientes" a la susceptibilidad no-lineal de tercer orden.

- En el tercer bloque, que se describe acto seguido con algo más de detalle, se comparan las predicciones de las teorías al uso respecto al comportamiento experimental de un sistema formado por nanocristales de Cu en el seno de una matriz de Al_2O_3 para contenidos de metal que corresponden a una familia de muestras en las que la morfología varía entre la asociada a un conjunto de esferas metálicas aisladas no-interactuantes, hasta un sistema casi percolado. En otras palabras, en este último bloque de la presentación se investiga el papel de los efectos de interacción múltiple entre partículas en la respuesta no-lineal de nanocompuestos de Cu.

2. Detalles experimentales

Las muestras, láminas delgadas formadas por nano-cristales de Cu en una matriz de Al_2O_3 , han sido sintetizadas mediante la técnica de depósito alternado por láser pulsado [4]. En las mismas, los nanocristales han sido distribuidos en capas separadas por un espesor de 6 nm de Al_2O_3 en una estructura alternada con un total de diez capas de nanocristales y un espesor total de 110 nm, que incluye una capa extra de 6 nm de Al_2O_3 en la intercara con el sustrato y otra sobre la última capa de nanocristales de Cu. La caracterización estructural de las muestras se realizó mediante microscopía electrónica de alta resolución [5]. La modificación de los parámetros de depósito permite generar multicapas en las que el tamaño y distribución de los nanocristales varía en el espectro comprendido entre una distribución de agregados metálicos esféricos con un diámetro en torno a 2 nm y una distribución cuasi-continua de metal en el límite de percolación. Estos límites corresponden a fracciones volúmicas de Cu en el intervalo del 10% al 50%.

Las propiedades ópticas no-lineales de las muestras han sido analizadas mediante dos técnicas experimentales. Por un lado, la técnica de Z-scan [6] que permite determinar la parte real e imaginaria de $\chi^{(3)}$ mediante la medición de la lente efectiva que crea un haz en un medio no-lineal Kerr ($n=n_0+n_2I$). El mezclado de cuatro ondas degenerado (FWM) se ha utilizado para estudiar las diferentes componentes tensoriales de $\chi^{(3)}$ y acceder de forma directa a la dinámica de la no-linealidad. Se han utilizado pulsos láser en un intervalo de longitudes de onda comprendido entre aproximadamente 450 y 750 nm y con duraciones de pulso que se han variado en el intervalo de 100 fs a 20 ps.

3. Resumen de los resultados experimentales más relevantes

La Figura 1 muestra la evolución del módulo de la susceptibilidad de tercer orden de los nanocompuestos en función de la fracción volúmica de metal presente en las muestras.

En el caso de muestras con nano-cristales cuasi-esféricos de tamaño inferior a 4 nm y fracciones volúmicas menores al 20%, la respuesta no lineal del medio puede describirse adecuadamente en el marco de la aproximación de medio efectivo de Maxwell-Garnett. Para fracciones volúmicas mayores, la susceptibilidad de tercer orden efectiva de los nanocompuestos aumenta de forma abrupta con la fracción volúmica de Cu alcanzando valores hasta de 2×10^{-7} esu en el entorno de la resonancia del plasmón del nano-compuesto. Este valor es aproximadamente un orden de magnitud superior al predicho en la aproximación de Maxwell-Garnett lo que indica que la interacción electromagnética entre partículas juega un papel dominante en la respuesta de material. La importancia de los efectos de “scattering” múltiple y de resonancias locales gigantes aumenta a medida que los nanocristales son mayores y están más próximos entre sí.

Los tiempos de respuesta de la no-linealidad observados en muestras con fracciones volúmicas en torno al 30% son inferiores a 450 fs. Junto a estos parámetros se ha analizado también la dependencia espectral de la respuesta no-lineal en las muestras.

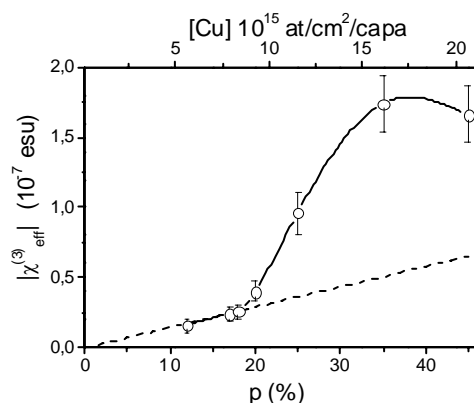


Fig. 1: Dependencia del módulo de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden a 585 nm con la fracción volúmica (p). La línea discontinua ajusta linealmente los datos con $p < 20\%$ (la línea continua es una guía visual).

4. Conclusión

Del análisis de la respuesta no-lineal en muestras con contenidos crecientes de metal se deduce que, de forma general, la respuesta no lineal

de los nanocompuestos puede interpretarse como el producto de dos factores, uno asociado a la susceptibilidad intrínseca de las nanopartículas y otro asociado a los efectos de incremento de lo no-linealidad causados por efectos de campo local. El primero de dichos factores es independiente de la morfología de las muestras muestra y determina tanto el comportamiento temporal de la respuesta no-lineal como su perfil espectral. El segundo, fuertemente dependiente de la morfología y asociado a los efectos de campo local, aumenta de forma considerable cuando se producen interacciones electromagnéticas múltiples entre las nanopartículas metálicas.

En conclusión general, puede indicarse que en sistemas reales, la comprensión de la relación entre la morfología nano- y mesoscópica del material y su

susceptibilidad no lineal efectiva es una necesidad esencial para el diseño de materiales no lineales de altas prestaciones.

Agradecimientos

Los resultados experimentales descritos durante la presentación no hubiesen sido posibles sin la colaboración de un buen número de personas, en su mayoría miembros del Grupo del Procesado por Láser del Instituto de Óptica del CSIC. El apoyo financiero de diversas instituciones, (CICYT (España), DGXII (UE)) en el marco de diferentes proyectos de investigación ha sido asimismo inestimable